Beiträge zur Kenntnis des Pararosanilins.

Inaugural-Dissertation

zur

erlangung der doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

königl. bayer. Alexanders-Universität

Erlangen

vorgelegt von

GEORG SCHMIDT

aus Sulzbach.

Tag der mündlichen Prüfung:

5. Februar 1903

SULZBACH i. O. 1903.
Druck der J. E. von Seidel'schen Buchdruckerei.

135

ACADEMY
OF
MEDICINE

Beiträge zur Kenntnis des Pararosanilins.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl.bayer.Friedrich-Alexanders-UniversitätErlangen

ACAD. LUGD.BAT. BIBL.

vorgelegt von

Georg Schmidt

aus Sulzbach.

Tag der mündlichen Prüfung: 5. Februar 1903.

SULZBACH i. O. 1903.

Druck der J. E. von Seidel'schen Buchdruckerei.

Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit

zugeeignet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549826_0016

Theoretischer Teil.

Die Ermittelung der Konstitution der Fuchsinfarbstoffe bot seit langem Anlass zu zahlreichen Untersuchungen, die zu den verschiedensten Meinungsäusserungen führten.

Nach E. und O. Fischer[1]) ist die Bildung der Rosanilinsalze auf eine Bindung des Methankohlenstoffatoms mit dem 5wertigen Stickstoffatom einer in Parastellung befindlichen Amidogruppe zurückzuführen, wobei Wasseraustritt erfolgt. Nietzki fasst sie ebenfalls als substituierte Chinonimidderivate auf, schreibt aber die Formeln etwas anders, wie es die Diketonformel der Chinone verlangt. Eine ganz andere Ansicht dagegen vertreten Rosenstiel und V. v. Richter. R. spricht sie als Ester (Haloidester etc.) amidierter, tertiärer, aromatischer Alkohole an[2]) und begründet diese Auffassung damit, dass die primären p. Rosanilinsalze im stande sind, weitere 3 Mol. HCl, HBr, zu binden. Miolati bewies nun einerseits die Salznatur damit, dass wässrige Parafuchsinlösungen den Strom zu leiten, befähigt sind, infolgedessen sie als Elektrolyte zu betrachten sind, während sie nach Rosenstiels Ansicht Nichtelektrolyte sein müssten. Ferner konnte M. den Nachweis bringen, dass nicht nur Pararosanilin und andere ähnliche Farbbasen mehr Halogenwasserstoff zu addieren vermögen als den vorhandenen Amidogruppen entspricht, sondern dass dies auch beim p. Leukanilin der Fall ist, da dieses, wie die Farbbasen, als ungesättigte Verbindung anzusehen sei. Durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine alkoholische Suspension von p. Leukanilin erhielt Miolati ein Chlorhydrat mit 4 Molekülen HCl.

1) Liebigs Annalen 193.
2) Compt. rend. 116. Ber. 26. Refer. 150.

Gegen die Rosenstiel'sche Auffassung spricht ferner ein weiterer Umstand. Nach Untersuchungen Ostwalds[1]) haben die Fuchsinsalze mit den verschiedensten Säuren ein und dasselbe Absorptionsspektrum. Dies wäre nicht gut möglich, wenn das Säureradikal sich an dem Methankohlenstoff befände, die Absorptionsspektra müssten ja für jedes Salz andere sein. In neuester Zeit haben Baeyer und Villiger[2]) für die Rosenstiel'sche Formel neue Gesichtspunkte aufgeführt.

In vorliegender Arbeit, die ich auf gütige Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Fischer ausführte, war es vorerst meine Aufgabe, eine Reihe von p. Rosanilinsalzen herzustellen, um durch die Analyse festzustellen, ob auch hier vielfach, wie beim gewöhnlichen Rosanilin (A. W. Hofmann) wasserfreie Salze zu erhalten seien. Das Bichromat und das Chlorid wurden bereits von Kehrmann und Wenzel[3]) einer näheren Untersuchung unterzogen. Sie analysierten die bei 130° getrockneten, daher sicher krystallwasserfreien Salze und wurden dadurch, wie die meisten früheren Forscher in der Ansicht, dass die Salze sich vom Carbinol durch Wasserabspaltung ableiten, bestärkt.

Zur Darstellung der Salze verfuhr ich in der Weise, dass ich die Farbbase in Essigsäure löste, die Lösung je nach Bedarf mit Wasser verdünnte und sie mit der entsprechenden Salzlösung versetzte. Zunächst in der Regel amorph oder teilweise krystallinisch erhalten, wurden die Salze durch 2—3 maliges Umkrystallisieren gereinigt und so meist sehr schön krystallisiert erhalten. Die Salze waren zum Teil wasserhaltig, zum Teil wasserfrei. Konstatiert wurde ein Gehalt an Krystallwasser bei dem Bromid und dem Sulfat, während das Jodid, das Nitrat und das Quecksilberdoppelsalz beim Trocknen im Toluol und Xylolbad (130°) kein Wasser abgaben. Die Analysen stimmten im allgemeinen gut. Die Annahme, dass die Rosanilinsalze aus dem basischen Carbinol unter Austreten eines Moleküls Wasser entstehen, muss daher als gerechtfertigt erscheinen.

Anschliessend an den bereits erwähnten Nachweis Miolatis[4]) von der Additionsfähigkeit des Pararosanilins stellte ich den Versuch in gleicher Weise mit der Hexaviolettleukobase, mit dem Leukomalachitgrün, ferner mit dem Tetramethylparaleukanilin an. Aus den

1) Zeitschr. f. Phys. Chemie 9. 598.
2) Ber. 35. 1189.
3) Ber. 34. III. 3515.
4) Ber 28. II. 1696.

Analysenresultaten ergab sich, dass die Hexaviolettleukobase 4 Moleküle Chlorwasserstoff, das Leukomalachitgrün und Tetramethylparaleukanilin 3 Moleküle zu addieren vermögen. —

Bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf Trinitrotriphenylmethan beobachtet man eine tiefdunkelblaue Färbung. V. v. Richter hat diese auch bei anderen analogen Körpern konstatiert, so bei dem Dinitrophenylessigsäureester.

$$\begin{matrix} C_6H_3\ (NO)_2 \\ C_6H_3\ (NO)_2 \end{matrix} \!\!> CH.\ COOC_2H_5$$

und mittels Natronlauge einen Körper isoliert, der sehr hykroskopisch war und leicht Kohlendioxyd absorbierte. Die Analyse stimmte annähernd auf die Natriumverbindung des Esters [1]). Nach Richter's [2]), übrigens durch Experimente keineswegs gestützte, Ansicht rührt auch die Blaufärbung bei dem Trinitrotriphenylmethan davon her, dass das H-Atom der CH-Gruppe durch Metall ersetzt wird. Er bezeichnet deshalb alle Verbindungen, die sich vom Methan ableiten und in denen 2 oder 3 Wasserstoffatome durch entsprechende negative oder positive Radikale ersetzt sind, während man an Stelle der übrigen Radikale einführen kann, die den entsprechenden entgegengesetzten Charakter zeigen als Carbine.

Trinitrotriphenylmethan wäre somit eine Carbinsäure,
Triamidotriphenylmethan eine Carbinbase.
Die Carbinsäure gibt durch Ersatz des H-Atoms durch Na, K, einen Carbinfarbstoff.
Die Carbinbase, durch Säureradikal ersetzt, ein Rosanilinsalz.

Es wurden zunächst eine Reihe von Versuchen angestellt, den durch Einwirkung von alkohol. Kali auf Trinitrotriphenylmethan erhaltenen blauen Farbstoff zu gewinnen.

Bei Anwendung geringer Mengen Alkali und kurzem Erwärmen veränderte die blaue Flüssigkeit, langsam in Wasser gegossen, ihre Farbe in braunrot, wurde bei weiterem Stehen immer heller und gab beim Umschütteln eine grüne Fällung. Wurde dagegen viel Alkali angewandt und längere Zeit gekocht, so trat mit H_2O keine grünliche Fällung, sondern eine klare Lösung, die immer heller wurde und schliesslich farblose Krystalle abschied, ein.

1) Ber. 21. 2470
2) Ber. 21. 2475.

Da Trinitrotriphenylmethan in Benzol leichter löslich ist als in Alkohol, so wurde soviel Benzol zugesetzt, dass beim Abkühlen keine Abscheidung erfolgte, dann mit überschüssigem, alkoholischem Alkali versetzt und $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Die Flüssigkeit, gut verschlossen stehen gelassen, wurde nach und nach heller und schied Krystalle ab, die durch mitgerissenen Farbstoff etwas blau gefärbt waren, jedoch zwischen Fliesspapier bald farblos wurden.

Die Krystalle zeigten den Schmelzpunkt 186—187, in Eisessig gelöst und mit Zinkstaub versetzt, gaben sie fuchsinrote Färbung, mit alkohol. Kali dagegen keine Blaufärbung mehr. Aus allen diesen Erscheinungen war zu schliessen, dass eine Oxydation zu dem Carbinol stattgefunden haben musste.

Eine Isolierung des blauen Farbstoffes gelang nicht, auch nicht auf Zusatz von trockenem Äther, dagegen liess sich ein voluminöses bräunliches Produkt gewinnen, wenn zum Lösen des Trinitrotriphenylmethans nur Benzol verwendet und nach Zusatz von alkohol. Kali Ligroin im Überschuss zugegeben wurde.

Es löste sich in Alkohol beim Erwärmen mit tiefblauer Farbe, die bald wieder verschwand. In krystallisierte Form überzuführen gelang nicht, die ursprünglich braune Farbe änderte sich beim Aufbewahren im Exsiccator sehr bald, das Produkt wurde immer heller, schliesslich sah es grünlichgelb aus.

Die eben gemachte Beobachtung einer Oxydation des Trinitrotriphenylmethans zu dem entsprechenden Carbinol legte den Gedanken nahe zu einer möglichst quantitativen Überführung mittels alkoholischen Kalis unter Zuhilfenahme von Luft. Dabei wurde ein Carbinol vom Schmelzpunkt 188—189° erhalten. E. und O. Fischer gelangten durch Oxydation einer Lösung des Trinitrotriphenylmethans in Eisessig mit überschüssiger Chromsäure bei ca. 50° zu Carbinol[1]), das bei 170—171° schmolz. Theod. Mauz (Inaugur.-Dissert. Tübingen 1896) erhielt das Carbinol mit Schmelzpunkt 171 nur bei Anwendung von Eisessig, dem 5—7 % Wasser zugesetzt war, mit konz. Eisessig bekam er ein Carbinol mit dem Schmelzpunkt 189°. Auch ich beschäftigte mich zu Beginn dieser Arbeit mit der Oxydation des Trinitrotriphenylmethans und suchte in der von Mauz angegebenen Weise beide Carbinole zu er-

1) Annalen der Chemie 194. 255.

halten, es gelang nicht, es wurde mit verdünntem, mit konzentriertem Eisessig, in der Kälte und in der Wärme, mit wenig und überschüssiger Chromsäure operiert, immer wieder erhielt ich nur das Carbinol 189.

Dieses Carbinol nun unterscheidet sich von dem mittels alkoholischen Kalis und Luft erhaltenen dadurch, dass es beim Erwärmen mit alkohol. Kali eine Blaufärbung gibt.

Es kann sich hier ebenso um isomere Modifikationen handeln, als auch um eine kleine Verunreinigung des Carbinols durch unverändertes Trinitrotriphenylmethan. Der Schmelzpunkt von dem mit alkohol. Kali und Luft dargestellten Carbinol ist etwas schärfer, auch stimmten die Analysen etwas besser.

Bei dem Versuche, Trinitrotriphenylmethan aus Pyridin umzukrystallisieren, wurde die Beobachtung gemacht, dass es sich leicht darin mit grüner Farbe auflöst, und beim Erkalten der Lösung grünlich gefärbte Krystalle zum Vorschein kommen. Das Pyridin scheint demnach ähnlich auf Trinitrotriphenylmethan zu wirken wie Kali, wenn auch schwächer. Beim Umkrystallisieren aus Eisessig verschwand die grüne Färbung wieder.

In gleicher Weise wurde die Oxydation mittels alkohol. Kali und Luft auch bei dem

p. Nitrotetramethyldiamidotriphenylmethan und dem p. Mononitrotriphenylmethan versucht. Die Oxydation des p. Nitrotetramethyldiamidotriphenylmethans zu dem p. Nitrobittermandelölgrün, das bereits von O Fischer durch Oxydation der Leukobase mit Braunstein in verdünnt schwefelsaurer Lösung erhalten wurde, ging ziemlich glatt vor sich. In der Kälte erfordert sie längere Zeit, schneller gelangt man zum Ziel, wenn man den Operationskolben in warmes Wasser stellt und dieses von Zeit zu Zeit erneuert.

In keiner Weise dagegen gelang auf diesem Wege die Oxydation des p. Mononitrotriphenylmethans. Die farblose Lösung färbte sich nach Zusatz von alkohol. Kali und längerem Durchleiten von Luft braun und gab mit Wasser eine weisse Fällung, die durch einige Tropfen Alkohol wieder in Lösung ging, bei längerem Stehen krystallisierten farblose Blättchen, deren Schmelzpunkt 91 unverändertes Nitrotriphenylmethan vermuten liess, da das entsprechende Carbinol erst bei 136 schmilzt. —

Die Oxydation von Leukanilin zu Rosanilin geht nicht in derselben leichten Weise vor sich wie die des Leukomalachitgrüns oder des Trinitrotriphenylmethans. Der Grund hiefür liegt darin, dass die Amidogruppen im Leukanilin ungemein reaktionsfähig sind. Sind aber die Wasserstoffatome der Amidogruppen ganz oder teilweise durch Acetylgruppen ersetzt, so ist die Angriffsfähigkeit der Amidogruppen herabgesetzt oder sogar überhaupt nicht mehr vorhanden. Renouf[1]) kochte p. Leukanilin, das im Wasserstoffstrom getrocknet war, mit überschüssigem Essigsäureanhydrid, er erhielt durch Eingiessen in Wasser und Umkrystallisieren aus verdünnter Essigsäure eine Verbindung, die in Tafeln krystallisierte und bei 177° schmolz. Die Kohlenwasserstoffanalyse stimmte auf ein Triacetylparaleukanilin. In gleicher Weise verfuhr er bei der Darstellung des Triacetylleukanilins. Gelöst in heissem Eisessig oxydierte er mit Kaliumbichromat und erhielt ein rötlichgefärbtes, amorphes Produkt, das er zwar nicht in reinem krystallisierten Zustande erhalten konnte, dennoch als Tetracetylrosanilin ansprach, da es durch Kochen mit konz. Salzsäure in Fuchsin übergeführt wurde.

Um zu dem Triacetylparaleukanilin zu gelangen, sollte ich in folgender Weise verfahren: Reduktion des Pararosanilins, gelöst in heissem Eisessig, mit Zinkstaub und gleichzeitige Acetylierung durch Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid.

Die Versuche wurden in der verschiedensten Weise angestellt und dabei Körper von ganz verschiedenem Aussehen, von verschiedenen Schmelzpunkten erzielt. Pararosanilin in Eisessig gelöst, mit Zinkstaub bis nahezu zur Entfärbung und Essigsäureanhydrid im Überschuss versetzt und 1 Stunde unter Rückfluss gekocht, dann mit Wasser ausgefällt ergab ein teilweise öliges Produkt, das sich in Holzgeist leicht löste und bei sehr langem Stehen und starker Abkühlung wenig gelbe, harte Krystalle abschied, vom Schmelzpunkt 150°, der nach mehrmaligem Umkrystallisieren auf 200° und 250° stieg. Die Stickstoffanalyse ergab 9,76 % während sich für Triacetyl 10,12 % berechnet.

Bei der Wiederholung des Versuches wurde in der Weise verfahren, dass p. Rosanilin in heissem Eisessig gelöst, die gleiche Menge Anhydrid und dann erst Zinkstaub zugegeben, ferner 2 Stunden ge-

1) Ber. 16. 1303.

kocht wurde. Dabei erhielt ich einen Körper vom Schmelzpunkt 148- 149°, der nach dem Umkrystallisieren bei 156—157° konstant blieb. Die Stickstoffanalyse ergab 9,03 %.

Da die Ausbeute wiederum sehr gering war, so war anzunehmen, dass die Art der Acetylierung unzureichend sei; es wurde daher das mit Wasser gefällte Produkt getrocknet und nochmals mit Essigsäureanhydrid ca. 1 ½ Stunde unter Rückfluss erhitzt; nach dem Abdestillieren des Anhydrids hinterblieb ein braunes dickes Öl, das mit Alkohol gerieben, nach einiger Zeit krystallinisch wurde. Aus Holzgeist und aus Alkohol wiederholt umkrystallisiert, wurden weisse, feine Nadeln erhalten, die konstant bei 224° schmolzen.

Beim Trocknen im Tolnolbade backte der zu einem Pulver zerriebene Körper zusammen und färbte sich rosa. Eine Probe auf dem Platinblech erhitzt, hinterliess Asche, es gelang auch nicht durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Benzol und Benzol-Ligroin die Substanz aschefrei zu bekommen. Die Analysenresultate stimmten eher auf ein Hexacetylprodukt als auf Triacetyl p. Leukanilin.

Gef.	Berechnet f. Hexacetyl	f. Triacetyl
N = 7,7 %	N = 7,7 %	N = 10,12 %
C = 69,2 %	C = 68,8 %	C = 72,3 %
H = 6,3 %	H = 5,7 %	H = 6,02 %

Der Körper war auch auf diese Weise in verhältnismässig geringer Ausbeute zu bekommen, ich nahm daher die Acetylierung im Einschlussrohr vor. Bei einstündigem Erhitzen auf 130° erhielt ich den Körper vom Schmelzpunkt 224, bei 3 – 4 stündigem auf 150—160° einen Körper, der bei 200– 201° schmolz und dessen Stickstoffanalyse gut auf ein Triacetyl p. Leukanilin stimmte. Da anzunehmen ist, dass durch konzentrierten und kochenden Eisessig Acetylgruppen abgespalten werden, so wurde die Überführung in das Carbinol in der Kälte in verdünnter, essigsaurer Lösung durch Schütteln mit Chromsäure bewerkstelligt. Weniger umständlich ist jedoch die Oxydation mit frisch dargestelltem Bleisuperoxyd in Eisessiglösung.

Experimenteller Teil.

Salze des Pararosanilins.

Jodwasserstoffsaures p. Rosanilin.

Dargestellt durch Versetzen einer verdünnten p. Rosanilinacetatlösung mit verdünnter Jodkalilösung. Rotbrauner amorpher Niederschlag, schwer löslich in Wasser, leichter in verdünntem Alkohol. Umkrystallisiert aus einer Mischung von 4 Teilen Wasser und 1 Teil Alkohol in langen schillernden Nadeln erhalten.

Ohne Krystallwasser.

Jodbestimmung: Angew. Subst. = 0,2654
Gef. Ag J = 0,1405
Gef. J = 30,43 %
Berechnet für $C_{19}H_{18}N_3J$ = 415 = 30,6 %

Bromwasserstoffsaures p. Rosanilin.

In gleicher Weise wie das Jodid in feinen Nadeln erhalten.

Wasserbestimmung: Gefund. 12,43 %
entsprechend 3 Mol. H_2O.

Brombestimmung: Ang. Subst. = 0,225
Gef. Ag Br = 0,1135
Gef Br = 21,50 %
Berechnet für $C_{19}H_{18}N_3$ Br = 368 = 21,74 %

Schwefelsaures p. Rosanilin.

Aus mässig verdünnten Lösungen als dunkelrote Fällung erhalten, ist in kaltem Wasser schwer löslich. Aus heissem Wasser umkrystallisiert, wurde es in feinen, dunkelgrünen Nadeln erhalten.

Wasserbestimmung: 0,4885 beim Trocknen bei 130°
verloren 0,037 H_2O = 7,6 %
für 3 Moleküle berechnet = 7,4 %
Schwefelbestimmung: Angew. Subst. = 0,2195
Gef. Ba SO_4 = 0,0792
Gef. S: 4,92 %
Berechnet für $C_{38}H_{36}N_6SO_4$ (672) 4,76 %

Salpetersaures p. Rosanilin.

Aus ziemlich verdünnten Lösungen wie das Sulfat erhalten. Bei Anwendung konzentr. Lösungen erfolgt die Abscheidung etwas harzig.

Dunkelgrüne Krystallnadeln, ziemlich leicht in H_2O löslich, daraus umkrystallisiert.

Wasserbestimmung: Ohne Krystallwasser
Stickstoffanalyse: Ang. Subst. 0,1753
Gef. N 25,2 ccm
Temp. 20°
Gew. 1 ccm feuchten N. 1,107
Gefund: 15,91 % N
Berechnet für $C_{19}H_{18}N_4O_3$ = 350 16 % N
Kohlenwasserstoffbest.: Ang. Subst. 0,1755
Gef. CO_2 0,42
„ H_2O 0,084
Berechnet 65,14 % C Gefund. 65,2 % C
5,1 % H „ 5,3 % H

Quecksilberdoppelsalz des p. Rosanilins.

Zur Darstellung dieses Salzes wurde p. Rosanilin in stark verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung unter Umschütteln mit verdünnter Quecksilberchloridlösung versetzt. Rotbrauner Niederschlag, der aus verdünntem Alkohol in schön ausgebildeten Nadeln krystallisierte. In Wasser ist das Salz schwer löslich. Bei 130° getrocknet, gab es kein Wasser ab.

Hg Bestimmung: Ang. Subst. 0,231
Gef. Hg S 0,091
Gef. Hg 33,9 %

Berechnet für

$$C\begin{cases} C_6H_4NH_2 \\ C_6H_4NH_2 \\ C_6H_4NH.\,HCl.\,HgCl_2 \end{cases} = 594{,}2 \qquad 33{,}68\ \%$$

Fluorwasserstoffsaures p. Rosanilin.

Aus Fluorkalium und essigsaurem p. Rosanilin in sehr verdünnten Lösungen als rotbraune Fällung erhalten, in Wasser leicht löslich, daraus in dunkelgrünen feinen Nadeln.

Weinsaures p. Rosanilin.

Aus einer konzentrierten Lösung von Natriumtartarat als rotbraune Fällung. Sehr leicht löslich in Wasser, daraus als hellgrüne, etwas fluoreszierende Nadeln.

Bernsteinsaures p. Rosanilin.

In gleicher Weise aus konzentrierten Lösungen. Dunkelroter Niederschlag. Aus Wasser, in dem es leicht löslich, in tiefgrünen Nadeln.

Ferrocyanwasserstoffsaures p. Rosanilin

Aus ziemlich verdünnten Lösungen, als voluminöse, dunkelrotbraune Fällung erhalten. Schwer löslich in Wasser und verdünntem Weingeist. Aus letzterem in hellgrünen Krystallen.

Die Gold- und Platinsalze fielen als braune Niederschläge aus, die sehr leicht zersetzlich waren und nicht im krystallinischen Zustande bekommen werden konnten.

Oxydation des Trinitrotriphenylmethans zu Trinitrotriphenylcarbinol mit alkoholischem Kali unter Zuhilfenahme von Luft.

4 gr Trinitrotriphenylmethan wurden in einer Mischung von 120 ccm absolutem Alkohol und 300 ccm Benzol gelöst, die Lösung abgekühlt und mit überschüssigem Natriumalkoholat versetzt. Mittels der Wasserhahnluftpumpe wurde nun solange ein starker Luftstrom gesaugt, bis die ursprünglich tiefblaue Farbe in eine hellgelbe übergegangen war. Nun wurde Wasser zugegeben, wodurch eine grünlichgelbe Fällung entstand, und das Ganze zur Entfernung des Benzols mit Wasserdampf behandelt.

Nach längerem Stehen kamen gelbe Krystalle zum Vorschein, die nach dem Trocknen auf dem Wasserbade, aus Benzol umkrystallisiert, als grosse, etwas gelbliche Prismen vom Schmelzpunkt 170—171° erhalten wurden. Es war nun zu vermuten, dass dieser Körper identisch sei mit dem von E. und O. Fischer durch Oxydation von Trinitro-

triphenylmethan mit Chromsäure und Eisessig dargestellten Carbinol. Jedoch zeigte sich, dass bei mehrmaligem Umkrystallisieren die Krystalle farblos wurden und der Schmelzpunkt sich änderte und endlich bei 188—189° konstant blieb.

Zur Analyse wurde die Substanz fein gepulvert und zur Entfernung des Krystallbenzols im Toluolbade getrocknet.

Die Kohlenwasserstoffbestimmung ergab folgende Resultate:

59,3 % C
4,01 % H

während sich für $C_{19}H_{13}N_3O_7 = 434$
berechnen liess: 57,72 % C
3,29 % H

Es war daher zu vermuten, dass der Körper, wie fast alle Triphenylmethanderivate, Benzol sehr hartnäckig gebunden hält und infolgedessen schlecht stimmende Resultate erhalten werden. Vor der zweiten Analyse wurde die Substanz bei 130° im Xylolbade getrocknet

Gef. $CO_2 = 0{,}4401$ Gefund. 57,65 % C
„ $H_2O = 0{,}0622$ 3,29 % H
Angew. Subst. = 0,2082

Dass in der Tat der Körper mit Krystallbenzol und zwar mit $^1/_2$ Molekül krystallisiert, wurde auch durch die Stickstoffbestimmung bewiesen, zu welcher die Substanz nicht getrocknet wurde.

Bar. 735 mm Temp. 18°
Vol. 13,6 Gew. eines ccm feuchten N 1,116

Gefunden 9,88 % N. Berechnet für:

$C_{19}H_{13}N_3O_7 + ^1/_2$ Mol. $C_6H_6 = 9{,}67$ %

$C_{19}H_{13}N_3O_7 + 1$ Mol. $C_6H_6 = 8{,}2$ %
$C_{19}H_{13}N_3O_7 - 10{,}63$ %

Das auf obige Weise erhaltene Carbinol unterschied sich von dem früher, mit Chromsäure dargestellten dadurch, dass es mit Alkohol übergossen, auf vorsichtiges Zufliessenlassen von Natronlauge und gelindem Erwärmen sich nicht blau färbte, während dies bei dem anderen zutraf. In Eisessig gelöst und mit wenig Zinkstaub versetzt, entstand eine fuchsinrote Färbung.

Oxydation des p. Nitrotetramethyldiamidotriphenylmethans in p. Nitrotetramethyldiamidotriphenylcarbinol mittels alkohol. Kalis und Luft.

Von der durch Umkrystallisieren gereinigten Leukobase wurden 2 gr in soviel einer Mischung von 1 Teil absolutem Alkohol und Benzol gelöst, dass bei starkem Abkühlen kein Auskrystallisieren erfolgte. Die noch heisse Lösung wurde mit überschüssigem Natriumalkoholat versetzt, in einen Topf mit heissem Wasser gestellt und in gleicher Weise, wie oben, mit einem starken Luftstrom behandelt. Die Oxydation ging auf diese Weise leicht von statten. Nimmt man zu wenig Lösungsmittel und erwärmt man nicht in der oben angegebenen Weise, so scheidet sich einerseits unveränderte Leukobase ab, anderseits erfordert die Oxydation einen beträchtlichen Zeitaufwand. Erhitzt man dagegen bis zum Sieden, so entsteht eine starkrotbraun gefärbte Lösung, die auf Zusatz von Eisessig sich tiefblau färbt. Da das p. Nitrotetramethyldiamidotriphenylmethan eine starkdunkelgelbe Nüance besass, so dürfte dies auf eine teilweise Zersetzung durch das alkoholische Kali zurückzuführen sein.

Die Oxydation ist als beendet anzusehen, wenn eine Probe auf Zusatz von Eisessig eine dunkelgrüne Färbung gibt Während der Operation wurde das Wasser, in dem sich der Kolben befand, ab und zu durch heisses ersetzt, zur Flüssigkeit selbst wiederholt alkoholisches Kali gegeben. Nach 3- 4stündigem Durchleiten war die Reaktion beendet.

Die rotgelbe Lösung wurde in gleicher Weise wie vorher mit Wasser und dann zur Entfernung des Benzols mit Wasserdampf behandelt. Beim Erkalten schied sich eine rötlich gelbe Masse ab, die unter dem Mikroskop betrachtet, etwas harzige Beschaffenheit zeigte.

Durch Umkrystallisieren aus Alkohol wurde es in granatroten Rosetten erhalten vom Schmelzpunkt 148 – 149° (wie O. Fischer früher fand).

Das p. Nitrobittermandelölgrün ist ausserordentlich empfindlich gegen Säuren, so bot das Umkrystallisieren und speziell das Trocknen der gepulverten Substanz einige Schwierigkeiten. Schon beim Auflösen färbte sich der Alkohol grün, und nochmehr beim Stehenlassen an der Luft.

Im Vakuum über Schwefelsäure geschah das gleiche bei der krystallisierten und noch mehr bei der feingepulverten Substanz. Zur Analyse wurden daher die zuvor über Ätzkali im Vakuum getrockneten Krystalle rasch zerrieben, und das Pulver in ein kleines Filterchen gebracht und nochmals im Vakuum über feinzerstossenem Ätzkali getrocknet.

Stickstoffbestimmung: Angew. Subst. 0,204
Vol. 19,1
Bar. 741
Temp. 20°
Gew. 1 ccm N = 1,114

Gefund. 10,43 % Berechnet 10,7 %

Kohlenwasserstoffbest. Angew. Subst. 0,1908
Gef. H_2O 0,1136
„ CO_2 0,4955

Berechnet 70,6 % C. Gef. 70,8 % C.
6,4 % H. 6,6 % H.

Darstellung von Triacetylparaleukanilin.

4 gr p. Rosanilin wurden in 25 gr heissem Eisessig gelöst; durch Zugabe von Zinkstaub in kleinen Portionen und unter weiterem Erhitzen wurde die Lösung nahezu entfärbt, hierauf mit 40 gr Essigsäureanhydrid (heiss) vermischt und das Ganze 1 ½ Stunden unter Rückfluss im lebhaften Sieden erhalten. Beim Zufügen des Anhydrids erfolgt eine starke Abscheidung von Krystallen (essigsaures Zink), die sich beim Kochen wieder lösen.

Die abgekühlte Flüssigkeit wurde in kleinen Portionen und unter beständigem Umrühren in viel Eiswasser gegossen. Das auf diese Weise erhaltene Produkt war gelblichweiss und zum Teil noch ölig, wurde jedoch nach längerem Stehen krystallinisch, abgesaugt liess ich es auf Tontellern gut trocknen, schloss es hierauf mit ca 25—30 gr Essigsäureanhydrid im Rohre ein und erhitzte auf 150—160° ca 3—4 Stunden. Die Lösung in Essigsäureanhydrid ist hellbraun und färbt sich beim Erhitzen dunkelrot bis braun. Eine Temperatur von 130—140° ist zur Acetylierung nicht ausreichend, bei höherer Temperatur, als angegeben, findet Verkohlung statt.

Nach dem Öffnen des Rohres brachte ich den Inhalt in ein kleines Kölbchen und destillierte im Ölbade das überschüssige Anhydrid ab. Es hinterblieb ein zäher, öliger Rückstand, der sich leicht mit roter Farbe in heissem Essig löste, und nach dem Erkalten abermals in viel Wasser unter Umrühren gegossen wurde. Das abgesaugte und getrocknete Produkt löste sich leicht in Eisessig und schied sich auf Zusatz von Wasser wieder ölig ab. Durch eine geringe Menge Eisessig abermals in Lösung gebracht, kamen bei längerem Stehen rötliche, harte Krystalle heraus, die bei 195—196° mit blutroter Farbe schmolzen.

Ein Versuch mit Tierkohle zu entfärben, bezweckte das Gegenteil, die Lösungen wurden umso dunkler, je länger mit Tierkohle gekocht wurde.

Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol, d. h. durch Lösen in Alkohol und Zugabe von Wasser bis zur schwachen Trübung und nochmaligem Erwärmen erhielt ich derbe, fleischfarbene Krystallblätter mit dem konstanten Schmelzpunkt 200—201°.

Eine Lösung in verdünntem Eisessig färbte sich dunkelrot auf Zusatz von Chromsäure.

Stickstoffbestimmung: Angew. Subst. 0,192
Bar. 740°
Temp. 20°
Vol. 17,7
Gew. 1 ccm f. N = 1,113

Gefunden 10,25 % N Berechnet für:

Triacetylparaleukanilin $C_{25}H_{23}N_3O_3$ = 10,12 % N.

Überführung des Triacetylparaleukanilins in Triacetylpararosanilin.

2 gr der Leukobase löste ich in 20 gr heissem Eisessig, fügte 25 gr Wasser zu und liess erkalten. In kleinen Portionen trug ich hierauf in die Lösung überschüssige Chromsäure ein und schüttelte damit ca 1 Stunde. Die tiefdunkelrote Flüssigkeit gab in viel Wasser gegossen, eine klare, gelbe Lösung, in wenig Wasser eine gelbrote Fällung, die sich indessen bei weiterem Zufügen von der Flüssigkeit

zum grössten Teil wieder löste. Da auf diese Weise das Carbinol nicht heraus zu bekommen war, so musste ich zum Aussalzen schreiten. Ich verdünnte mit Wasser und schüttelte mit viel Kochsalz, nach einiger Zeit sonderte sich eine rötliche, etwas harzige Masse ab. In Alkohol war sie leicht, in Benzol und Ligroin schwer löslich. Das Produkt auf Tonteller im Vakuum gut getrocknet, löste ich in absolutem Alkohol und versetzte die filtrierte Lösung mit Benzol, worauf sich braune Flocken absetzten, die ebenfalls abfiltriert wurden. Nach tagelangem Stehen kam eine krystallinische, gelblichbraune Masse heraus, die ich durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol rein zubekommen suchte; es gelang nicht auf diese Weise, ich schlug daher einen anderen Weg ein, löste in Aceton, in dem sie ziemlich schwer löslich ist, und gab zur filtrierten Lösung wasserfreien Äther. Nach kurzer Zeit krystallisierten prachtvolle, nahezu farblose Nadeln mit dem Schmelzpunkt 192°.

Eine alkoholische Lösung dieses Körpers färbte sich auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure schwachrot, beim Kochen jedoch intensiv fuchsinrot durch Abspaltung von Acetylgruppen und Bildung von p. Fuchsin.

Besser und bequemer lässt sich die Oxydation in folgender Weise ausführen:

1 gr der Leukobase wird in einem Reagensrohr durch Erwärmen in ca. 5—6 gr Eisessig gelöst, die abgekühlte Lösung in ein kleines Fläschchen gebracht und mit frischgefälltem Bleisuperoxyd (aus Chlorkalklösung und essigsaurem Blei) auf der Schüttelmaschine ca 3 Stunden geschüttelt. Die hierauf filtrierte rötliche Lösung wird mit soviel Wasser versetzt, dass eine schwache Trübung entsteht, die bei gelindem Erwärmen verschwindet. Nach 1—2 tägigem Stehen erscheinen rötliche, harte, warzenförmig gruppierte Krystalle, die sich mittels Aceton und Äther wie oben reinigen lassen.

Kohlenwasserstoffbestimmung: Angew. Subst. 0,1233
Gef CO_2 0,3147
Gef. H_2O 0,0687

Gef. C = 69,6 %
„ H = 6,18 %
Berechnet für Triacetylpararosanilin $C_{25}H_{25}N_3O_4$
C = 69,63 %
H = 5,8 %.

Stickstoffbestimmung: Angew. Subst. 0,1035
Vol. 9,2 ccm
Temp. 21°
Gew. 1 ccm N = 1,109
Gefund. 9,85 % N Berechnet 9,74 % N.

Einwirkung von gasförmiger, trockener Salzsäure auf Leukobasen in alkoholischer Suspension.

I. Darstellung des Chlorwasserstoffadditionsproduktes des Hexamethylparaleukanilins.

Die aus Benzol-Gasolin farblos erhaltene Leukobase wurde, fein gepulvert, in einem grösseren Reagensrohr in absolutem Alkohol suspendiert. In die Suspension wurde unter Kühlung Salzsäuregas, das aus Kochsalz und Schwefelsäure entwickelt und sorgfältigst getrocknet wurde, bis zur Sättigung angeleitet. Die Leukobase löste sich bald auf, die Lösung war zuerst farblos, dann blau und grün, schliesslich gelb.

Durch Zufügen von trockenem Äther gelang es nicht, ein krystallinisches Produkt zu erhalten, es wurde daher ein Teil im Vakuum über Schwefelsäure und Ätzkalk, der andere über Ätzkali verdunsten gelassen. In beiden Fällen bekam ich krystallinische, weisse Rückstände, von denen der auf die erste Weise erhaltene trockener zu sein schien als der andere. Von dem letzteren, nur über Ätzkali, erhaltenen Körper wurde ein weiterer Teil mit absolutem Äther gewaschen.

Die Resultate der Chlorbestimmungen in den 3 Fällen waren folgende:

1. Über Ätzkali getrocknet:

Angew. Subst. 0,1542 Gef. Cl 23,6 %
Gef. Ag Cl 0,147

2. Über Kali getrocknet und mit absolutem Äther gewaschen:

Angew. Subst. 0,2346 Gef. Cl = 25 %
Gef. Ag Cl 0,2316

3. Über Ätzkalk und Schwefelsäure getrocknet:

Angew. Subst. 0,1922 Gef. Cl I. 27,4 %.
Gefund. Ag Cl 0,2137 Wäg. I. „ Cl II. 26,4 %.
„ „ 0,2025 Wäg. II.

Berechnet für $CH\begin{cases} C_6H_4N(CH_3)_2 \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \end{cases} . 4\,HCl = 27{,}3\ \%\ Cl.$

Berechnet für $C_{25}H_{31}N_3 . 3\,HCl = 22\ \%\ Cl.$

Aus den Analysenresultaten ist ersichtlich, dass das Hexamethylparaleukanilin 4 Mol. Chlorwasserstoff zu binden vermag, ferner zeigte sich, dass das über Ätzkali getrocknete Produkt nicht vollkommen trocken war, während im zweiten Fall durch Waschen mit Äther ein Teil des Chlorwasserstoffs entfernt wurde.

Diese Halogenwasserstoffadditionsprodukte sind sehr hykroskopisch und empfindlich gegen Säuren.

II. Tetramethyldiparaamidotriphenylmethan.

Es wurde genau in derselben Weise, wie vorher verfahren, jedoch war hier das Gegenteil der Fall. Beim Verdunstenlassen im Vakuum über Ätzkalk und Schwefelsäure erhielt ich ausschliesslich einen öligen Rückstand, der auch nach vieltägigem Stehen nicht krystallinisch wurde.

Fügte man zur alkoholisch-salzsauren Lösung eine geringe Menge trockenen Äthers, so trübte sich die Flüssigkeit, wurde aber nach einigem Stehen wieder klar. Durch wiederholten, geringen Zusatz von Äther und tagelangem Stehen zeigten sich in ziemlicher Menge warzenförmige, harte, weisse Krystalle, die abgesaugt und getrocknet, ziemlich beständig waren.

Chlorbestimmung: Angew. Subst. 0,2507
Gef. Ag Cl 0,2318
Gef. Cl = 22,9 %
Berechnet für $C_{23}H_{26}N_2 . 2\,HCl = 17{,}6\ \%$
„ „ $C_{23}H_{26}N_2 . 3\,HCl = 24{,}2\ \%$

Die Differenz ist wohl auch in diesem Falle durch das Auswaschen bezw. Ausfällen mit Äther bedingt, wodurch ein Teil des lockergebundenen Chlorwasserstoffs verloren geht. Auf jeden Fall jedoch ergibt die Analyse mehr Chlor als 2 Molekülen entspricht.

III. Tetramethylparaleukanilin.

Beim Einleiten in die alkoholische Suspension entstand zunächst eine blaue Lösung, die zuletzt braungelb wurde. Mit Äther gab sie eine ölige Abscheidung, beim Verdunsten auf Uhrgläsern im Vakuum blieb vorerst ein Öl zurück, das nach und nach erstarrte und sich zu einem bläulichweissen Pulver zerreiben liess.

Chlorbestimmung: Angew. Subst. 0,2532
Gef. 0,2505
Gef. Cl = 24,09 %
Berechnet für: $C_{23}H_{27}N_3 . 3\,HCl$ = 23,4 %
„ „ $C_{23}H_{27}N_3 . 4\,HCl$ = 28,9 %.

Demnach scheint das Tetramethylparaleukanilin nur 3 Mol. Halogenwasserstoff addieren zu können.

Vorliegende Arbeit führte ich im chem. Laboratorium der kgl. bayer. Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen aus auf Anregung und unter Leitung des Herrn k. Universitätsprofessors Dr. Otto Fischer.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. Fischer hiefür aufrichtigsten Dank zu sagen.

Lebenslauf.

Der Verfasser vorliegender Arbeit wurde geboren zu Sulzbach i. O. am 1. Juli 1874 als der Sohn des Kaufmanns Carl Schmidt und dessen Gattin Elise, geb. Grosch, evangelischer Konfession.

Nach Beendigung der Gymnasialstudien wandte er sich dem Apothekerberufe zu und studierte an den Universitäten München und Erlangen. Im Sommersemester 1900 legte er das pharmazeutische Approbationsexamen ab und widmete sich hierauf dem Studium der Chemie.